

гуляції.

3. Лабораторные испытания на реальном объекте показали, что применение метода электрокоагуляции с использованием стальных анодов для очистки сточных вод птицефабрики позволяет снизить концентрацию дисперсных примесей почти в 100 раз и концентрацию органических веществ примерно в 10 раз.

Список литературы: 1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. / С.С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. – 350 с. – (Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности»). 2. *Копілевич В.А.* Оцінка екологічної безпеки скидів води при виробництві продукції птахівництва / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко // Науковий вісник Національного аграрного університету. – К.: 2003, № 4. – С. 19 – 23. 3. *Штепа В. Н.* Очистка растворов от дисперсных примесей методом электрокоагуляции. 1. Электрохимическое получение коагулянта / В. Н. Штепа, М. И. Донченко, О. Г. Срибная // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – 2007. – № 9. – С. 86 – 94. 4. Атлас почв украинской ССР / Н.К. Крупский, Н.И. Полупан. – К.: Урожай, 1979. – 160 с.

Поступила в редколлегию 10.04.09

УДК 661.715: 661.96

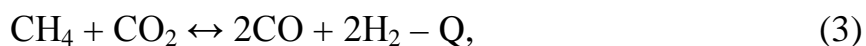
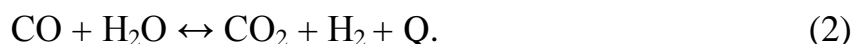
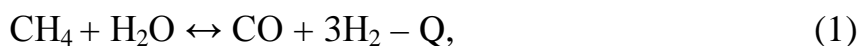
А.Л. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, **Н.А. КУЛІНІЧ, С.А. КОНЦЕВОЙ**,
НТУУ «Київський політехнічний інститут»

УНІВЕРСАЛЬНИЙ АЛГОРИТМ І ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДНІВ

Запропоновано алгоритм розрахунку шести видів каталітичної конверсії вуглеводнів: паровий, пароповітряної, паро-кисневій, паро-киснево-повітряної, паро-вуглекислотної і паро-киснево-вуглекислотної. Розроблена програма (система MathCad) забезпечує різноманітні розрахунки рівноважного й фактичного состава продуктів конверсії в широкому діапазоні вихідних концентрацій, тиски й температури.

The algorithm for calculation of six types of processes of hydrocarbons conversion (namely vapor, vapor-air, vapor-oxygen, vapor-oxygen-air, vapor-carbonic and vapor-oxygen-carbonic) has been proposed. The program MathCad elaborated provides multiversion calculation of equilibrium and real composition of conversion products in wide range of concentration, pressure and temperature.

В хімічній технології застосовуються наступні види каталітичної конверсії: парова, паро-повітряна, паро-киснево-повітряна (отримання синтез газу для виробництва аміаку), паро-вуглекислотна і паро-киснево-вуглекислотна (отримання синтез газу для виробництва метанолу) та паро-киснева (отримання технічного водню). В процесах каталітичної конверсії метану протікають реакції:



З врахуванням вмісту всіх можливих учасників реакцій конверсії як в вихідному газі, так і в потоках окиснювачів та відповідних співвідношень окиснювач/метан нами отримано загальну (універсальну) систему рівнянь для визначення рівноважного або практичного складу конвертованого газу для названих вище шести методів каталітичної конверсії. Це дозволяє швидко і точно знаходити склад конвертованого газу в багатоваріантних розрахунках, уникаючи звернень до довідкових даних [1, 2], обробка яких потребує незручних і довготривалих інтерполяційних розрахунків, або спрощених розрахунків при фіксованому значенні ступеня перетворення метану x (відповідає фіксованому значенню концентрації метану в конвертованому газі) [3]. Рішення поставленої задачі має також важливе методичне значення: залучення студентами і дослідниками пакету MathCad сприяє поглибленому вивченню технології конверсії вуглеводнів завдяки можливості організації багатоваріантних розрахунків.

Склад конвертованого газу визначається станом рівноваги незалежних реакцій (1) та (2). Константи рівноваги даних реакцій:

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Значення констант рівноваги K_1 (отримано нами апроксимацією даних [1]) і K_2 визначаються за формулами:

$$\lg K_1 = \frac{-11672}{T_1} + 13.11;$$

$$\lg K_2 = \frac{2217,5}{T_2} + 0,297 \cdot \lg T_2 + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T_2 - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T_2^2 - 3,26.$$

При визначенні рівноважного складу константи рівноваги K_1 і K_2 розраховуються по фактичній температурі газової суміші на виході з реактору ($T_1 = T_2$). Для визначення практичного складу конвертованого газу значення константи K_1 розраховується при температурі T_1 на $(15 \div 20)^\circ\text{K}$ нижче фактичної ($T_1 = T_2 - 15$), а значення K_2 – при фактичній температурі T_2 газової суміші на виході з реактору.

Природний газ містить насичені та ненасичені вуглеводні. Це враховується реакціями гідрування до метану, еквівалентна кількість якого L , м^3 , визначається за формулою:

$$L = R_{\text{CH}_4} + 2 \cdot R_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_8} + 4 \cdot R_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 5 \cdot R_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 6 \cdot R_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + 2 \cdot R_{\text{C}_2\text{H}_4} + 3 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_6}.$$

Витрата H_2 на гідрування вихідних вуглеводнів до CH_4 визначається за рівнянням, м^3 :

$$L_1 = R_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_8} + 3 \cdot R_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 4 \cdot R_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 5 \cdot R_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + 2 \cdot R_{\text{C}_2\text{H}_4} + 3 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_6}.$$

Допоміжна величина для спрощення запису формул L_2 , м^3 , $L_2 = R_{\text{CO}} + R_{\text{CO}_2} + R_{\text{H}_2} + R_{\text{N}_2} + R_{\text{Ar}}$. У вищенаведених рівняннях об'єми всіх компонентів вихідного газу R_i визначаються через їх вміст і задану витрату вихідного газу V_0 , м^3 . Склад газової суміші та парціальні тиски окремих її компонентів в загальному виді відображаються рівняннями, представленими в таблиці, де прийняті наступні умовні позначення.

Для всіх видів конверсії:

N – співвідношення пара/газ на вході в конвертор; P – загальний тиск процесу, атм; x – ступінь перетворення метану за реакцією (1); y – ступінь перетворення CO за реакцією (2).

Паро – киснева конверсія вуглеводнів:

Q – витрата кисневмісного газу, m^3 : $Q = n_{O_2} \cdot V_0 / \% O_2$; n_{O_2} – співвідношення O_2 /газ; $\% O_2$, $\% N_2$, $\% Ar$, – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в кисневмісному газі, частка.

Паро-повітряної конверсія вуглеводнів:

W – витрата повітря, m^3 ; O_2 , n_2 , ar – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в поданому повітрі, частка.

Паро-киснево-повітряна конверсія вуглеводнів:

q – витрата кисневмісного газу при, m^3 ; $q = n_{O_{2p}} \cdot L - W \cdot o_2$; $n_{O_{2p}}$ – співвідношення O_2 /газ; a – співвідношення N_2 /газ; $\% O_{2p}$, $\% N_{2p}$, $\% A_{rp}$, – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в кисневмісному газі, частка.

Паро-вуглекислотна конверсія вуглеводнів:

n_{CO_2} – співвідношення CO_2 /газ; G – витрата газу, що містить двооксид вуглецю, m^3 ;

$G = V_0 \cdot n_{CO_2} / \% CO_2$; $\% CO_2$, $\% n_2$, $\% CO$, $\% h_2$, $\% ar$ – вміст відповідно CO_2 , N_2 , CO , H_2 , Ar в газі, що містить двооксид вуглецю, частка.

Паро-киснево-вуглекислотна конверсія вуглеводнів:

n_{1CO_2} – співвідношення CO_2 /газ; g – витрата газу, що містить двооксид вуглецю, m^3 ; $g = V_0 \cdot n_{1CO_2} / \% 1CO_2$; $\% 1CO_2$, $\% 1n_2$, $\% 1CO$, $\% 1h_2$, $\% 1ar$ – вміст відповідно CO_2 , N_2 , CO , H_2 , Ar в газі, що містить двооксид вуглецю, частка; n_{1O_2} – співвідношення O_2 /газ; $\% 1O_2$, $\% 1N_2$, $\% 1Ar$, – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в кисневмісній сировині, частка; Q_1 – витрата кисневмісного газу, m^3 ; $Q_1 = V_0 \cdot n_{1O_2} / \% 1O_2$.

Задані вихідні дані (склад газів, тиск, температура, співвідношення потоків) дозволяють розрахувати значення K_1 і K_2 , L , L_1 , L_2 , Q , Q_1 , q , G , g . Після підстановки парціальних тисків компонентів (стовпчик 4 таблиці) в рівняння констант рівноваги K_1 і K_2 отримуємо систему двох рівнянь (5):

$$K_1 = \frac{(RH_2 - L_1 + 3 \cdot L \cdot x + (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y - 2 \cdot (\% O_2 \cdot Q + \% O_{2p} \cdot q + \% 1O_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W) + \% h_2 \cdot G + \% 1h_2 \cdot g)^3}{L \cdot (1-x) \cdot (N \cdot V_0 - L \cdot x - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y + 2 \cdot (\% O_2 \cdot Q + \% O_{2p} \cdot q + \% 1O_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W)) \cdot (RCO + L \cdot x + \% co \cdot G + \% lco \cdot g - (RCO + L \cdot x) \cdot y) \cdot (L + L_2 + N \cdot V_0 - L_1 + G + g + n_2 \cdot W + ar \cdot W + \% N_{2p} \cdot q + \% N_2 \cdot Q + \% 1N_{2p} \cdot Q_1 + \% Arp \cdot q + \% 1Arp \cdot Q_1 + \% Ar \cdot Q + 2 \cdot L \cdot x)^2} \cdot P^2 \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{(R_{CO} + (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y + \%CO \cdot G + \%lCO \cdot g) \cdot (R_{CO} + L \cdot x + \%CO \cdot G + \%lCO \cdot g - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y)}{(R_{CO} + L \cdot x + \%CO \cdot G + \%lCO \cdot g) \cdot (R_{CO} + L \cdot x + \%CO \cdot G + \%lCO \cdot g - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y)}$$

$$\frac{(R_{H_2} - L_1 + 3 \cdot L \cdot x + (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y - 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q + \%lO_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W) + \%h_2 \cdot G + \%l h_2 \cdot g)}{(N \cdot V_0 - L \cdot x - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y + 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q + \%lO_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W))}$$

Таблиця

Рівняння складу газової суміші і парціальних тисків її компонентів

Ком- по- ненти	Об'єм газової суміші, м ³		Парціальний тиск компонентів
	початковий	кінцевий	
1	2	3	4
CH ₄	RCH_4	$L \cdot (1 - x)$	$\frac{L \cdot (1 - x)}{V_{кін.}} \cdot P$
H ₂ O	$V_0 \cdot N$	$N \cdot V_0 - L \cdot x - (RCO + L \cdot x) \cdot y +$ $+ 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q +$ $+ O_2 \cdot W + \%lO_2 \cdot Q_1)$	$\frac{N \cdot V_0 - L \cdot x - (RCO + L \cdot x) \cdot y + 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q +$ $+ \%O_{2p} \cdot q + O_2 \cdot W + \%lO_2 \cdot Q_1)}{V_{кін.}} \cdot P$
O ₂	$O_2 \cdot W + \%O_{2p} \cdot q +$ $+ \%O_2 \cdot Q +$ $+ \%lO_2 \cdot Q_1$	—	—
CO	$RCO + \%CO \cdot G +$ $+ \%lCO \cdot g$	$RCO + L \cdot x -$ $- (RCO + L \cdot x) \cdot y +$ $+ \%CO \cdot G + \%lCO \cdot g$	$\frac{RCO + L \cdot x + \%lCO \cdot g + \%CO \cdot G -$ $- (RCO + L \cdot x) \cdot y}{V_{кін.}} \cdot P$
CO ₂	$RCO_2 +$ $+ \%CO_2 \cdot G +$ $+ \%lCO_2 \cdot g$	$RCO_2 + \%CO_2 \cdot G +$ $+ \%lCO_2 \cdot g +$ $+ (RCO + L \cdot x) \cdot y$	$\frac{RCO_2 + (RCO + L \cdot x) \cdot y + \%CO_2 \cdot G +$ $+ \%lCO_2 \cdot g}{V_{кін.}} \cdot P$
H ₂	$RH_2 +$ $+ \%h_2 \cdot G +$ $+ \%l h_2 \cdot g$	$R_{H_2} + 3 \cdot L \cdot x +$ $+ (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y -$ $- 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q +$ $+ \%lO_2 \cdot Q_1 + W \cdot O_2) +$ $+ \%h_2 \cdot G + \%l h_2 \cdot g - L_1$	$\frac{RH_2 + 3 \cdot L \cdot x + (RCO + L \cdot x) \cdot y - 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q +$ $+ \%O_{2p} \cdot q + W \cdot O_2 + \%lO_2 \cdot Q_1) + \%h_2 \cdot G +$ $+ \%l h_2 \cdot g - L_1}{V_{кін.}} \cdot P$
N ₂	$RN_2 + n_2 \cdot W +$ $+ \%N_2 \cdot Q + \%N_{2p} \cdot q$ $+ \%lN_2 \cdot Q_1 + \%n_2 \cdot G$ $+ \%l n_2 \cdot g$	$RN_2 + n_2 \cdot W +$ $+ \%N_2 \cdot G + \%l n_2 \cdot g +$ $+ \%N_2 \cdot Q + \%lN_2 \cdot Q_1 +$ $+ \%N_{2p} \cdot q$	$\frac{RN_2 + n_2 \cdot W + \%N_2 \cdot Q + \%lN_2 \cdot Q_1 +$ $+ \%N_{2p} \cdot q + \%n_2 \cdot G + \%l n_2 \cdot g}{V_{кін.}} \cdot P$

Продовження таблиці

1	2	3	4
Ar	$R_{Ar} + ar \cdot W +$ $\%Ar \cdot Q + \%Arp \cdot q +$ $\%1Ar \cdot Q_1 + \%ar \cdot G$ $+ \%lar \cdot g$	$R_{Ar} + ar \cdot W + \%Ar \cdot Q +$ $\%1Ar \cdot Q_1 + \%Arp \cdot q$ $+ \%ar \cdot G + \%lar \cdot g$	$R_{Ar} + ar \cdot W + \%Ar \cdot Q + \%1Ar \cdot Q_1 +$ $+ \%Arp \cdot q + \%ar \cdot G + \%lar \cdot g$ $\frac{\quad}{V_{кин.}} \cdot P$
C ₂ H ₆	$R_{C_2H_6}$	-	-
C ₃ H ₈	$R_{C_3H_8}$	-	-
C ₄ H ₁₀	$R_{C_4H_{10}}$	-	-
C ₅ H ₁₂	$R_{C_5H_{12}}$	-	-
C ₆ H ₁₄	$R_{C_6H_{14}}$	-	-
C ₂ H ₄	$R_{C_2H_4}$	-	-
C ₃ H ₆	$R_{C_3H_6}$	-	-
Σ	$V_0 + Q + W +$ $+ V_0 \cdot N + q +$ $Q_1 + G + g$	$L + L_2 + 2 \cdot x \cdot L + V_0 \cdot N - L_1 +$ $+ G + g + W \cdot n_2 +$ $+ W \cdot ar + \%N_2 \cdot Q +$ $+ \%1N_2 \cdot Q_1 + \%N_2 p \cdot q +$ $+ \%Ar \cdot Q + \%1Ar \cdot Q_1 +$ $+ \%Arp \cdot q = V_{кин}$	P

Значення x та y отримують рішенням системи рівнянь (5) для парової, паро-кисневої, паро-вуглекислотної та паро-киснево-вуглекислотної конверсій ($W = 0$). Для паро-повітряної та паро-киснево-повітряної конверсій вуглеводнів необхідною складовою процесу є додавання до вихідної суміші повітря, яке в даному випадку є джерелом азоту, а також кисню для екзотермічних реакцій горіння, що нейтралізують ендотермічні реакції парової та (або) вуглекислотної конверсії вуглеводнів. Для процесу *паро-повітряної* конверсії витрата повітря визначається співвідношенням на виході з реактору шахтного типу:

$$M = \frac{CO + H_2}{N_2}; \quad M = \frac{R_{CO} + RH_2 + 4 \cdot L \cdot x - L_1 - 2 \cdot W \cdot O_2}{RN_2 + n_2 \cdot W},$$

звідки

$$W = \frac{RCO + RH_2 + 4 \cdot L \cdot x - L1 - M \cdot RN_2}{M \cdot n_2 + 2 \cdot o_2}.$$

Для *паро-киснево-повітряній* конверсії витрата повітря дорівнює:

$$W = a \cdot \frac{L}{n_2},$$

де a – співвідношення азоту до метану, необхідне для одержання конвертованого газу заданого складу.

Загальна формула розрахунку витрати повітря після введення змінної j набуває вигляду:

$$W := \frac{(RCO + RH_2 + 4 \cdot L \cdot x - L1 - M \cdot RN_2) \cdot j}{M \cdot n_2 + 2 \cdot o_2} + a \cdot \frac{L}{n_2} \quad (6)$$

Для вибору напрямку розрахунку застосовано програму-функцію: якщо $n_k = 2$ (2 – номер, який відповідає паро-повітряній конверсії вуглеводнів) змінна $j = 1$, $a = 0$ і витрата повітря розраховується згідно лівої частини останнього рівняння, у випадку паро-киснево-повітряної конверсії $j = 0$, $a \neq 0$ і витрата повітря розраховується згідно правої частини останнього рівняння. Для включення в розрахунок відповідних вихідних даних в залежності від виду конверсії застосовано умовний оператор «if».

Для розрахунку ступеня перетворення x та y , а також витрати повітря W розв'язується система рівнянь (5) і (6) з трьома невідомими за допомогою операторів Given та Find (система MathCad). Привласнення вектору рішення Z функції Find: $Z := \text{Find}(W, x, y)$. Звісно, для конверсій без участі повітря видається рішення $W = 0$.

Підстановкою розрахованих ступенів перетворення x і y , а також витрати повітря W в рівняння, що наведені в таблиці, визначається рівноважний або фактичний склад конвертованого газу.

Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду конверсії. За браком місця неможливо представити всі нюанси одночасного розрахунку і програмування шести видів конверсії. Повні тексти алгоритму і програми можна безкоштовно отримати за вказаною вище електронною адресою. Будемо вдячні за зауваження і поради.

Список літератури: 1. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. / [А.Г. Лейбуш, В.П. Семенов, Казарновский Я.С. и др.]. – М.: Химия, 1971. – 288 с. 2. Веселов В.В. Состав газа конверсии углеводородов. / В.В. Веселов, А.Н. Рафал. [Справочник]. – К.: Наукова думка, 1976. – 188 с. 3. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1. Зв'язаний азот): [Підручник] / [О.Я. Лобойко, Л.Л. Товажнянський, І.О. Слабун та ін.]. – Харків: НТУ «ХП», 2001. – 512с.

Надійшла до редколегії 02.04.09

УДК 665.7

Ю.В. КРАВЦОВА, ОАО «УкрНИИХиммаш»;

Ю.А. ЯРОШОК, канд. техн. наук, Украинская государственная академия железнодорожного транспорта

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКООКТАНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ (ВКС) – КОМПОНЕНТОВ АВТОБЕНЗИНА

У статті наведено результати обробки даних планування пасивного експерименту. Аналізуються взаємозв'язки між окремими параметрами ВКС із метою виявлення закономірностей. Наведено ряд апроксимацій, які можуть бути використані для прогнозування параметрів ВКС. Аналітичні залежності надані у вигляді рівнянь регресійних прямих. Фізичний зв'язок параметрів підтверджено наданим кореляційним аналізом та високим коефіцієнтом кореляції.

The article presents the results of data processing planning passive experiment. Interconnections between separate parameters VKS with the purpose of detection of regularity are analyzed. Series of approximations which can be used for forecasting parameters VKS is resulted. Analytical dependences are resulted in the form of the equations regression straight lines. Physical communication of parameters is confirmed by the resulted correlation analysis and high correlation coefficient.

Использование высокооктановых кислородосодержащих компонентов автобензина улучшает состав суммарного бензинового фонда (в октанокубометрах) и повышает рентабельность производства [1]. Поэтому ученые будут и в дальнейшем разрабатывать добавки и присадки к моторному топливу. При этом выбор стратегии эксперимента и его реализация, как правило, определяется опытом и интуицией исследователей. А после каждой серии опытов по результатам обработки экспериментальных данных делаются